

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-335169

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

C04B 35/49

H01B 3/12

(21)Application number : 10-090751

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 19.03.1998

(72)Inventor : KOJIMA TAKASHI
SATO AKIRA
OJI NAOTO
NOMURA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 09 96733 Priority date : 31.03.1997 Priority country : JP

(54) UNREDUCING DIELECTRIC PORCELAIN MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an unreducing porcelain material of long acceleration life period of insulation resistance wherein, a laminated porcelain capacitor whose internal electrode is of such base metal as Ni is used, sintered at 1300° C or below with small capacity temperature factor, arbitrarily controllable within a range -150 to +150 ppm/° C, a specific resistance at 25° C of $1 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ or more, with less frequency dependence on dielectric constant and dielectric loss tangent ($\tan\delta$).

SOLUTION: With a main component represented as $[(\text{CaXSr}1-\text{X})\text{O}]_m[(\text{TiYZr}1-\text{Y})\text{O}_2]$, the value of X, Y, and m are respectively represented as $0 \leq X \leq 1$, $0 \leq Y \leq 0.10$, $0.75 \leq m \leq 1.04$ (main component), and 0.2-5 mol.% (if Mn oxide is reduced to MnO), 0.1-10 mol.% (if Al oxide is reduced to Al_2O_3) (sub- component), and while represented as $(\text{BaZCa}1-\text{Z})\text{O}[\text{VSiO}_2]$, Z and V, being $0 \leq Z \leq 1$ and $0.5 \leq V \leq 4.0$, are in the range 0.5-15 mol.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2997236

[Date of registration] 29.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第2997236号
(P2997236)

(45)発行日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(24)登録日 平成11年10月29日(1999.10.29)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 G 4/12

3 5 8

H 0 1 G 4/12

3 5 8

C 0 4 B 35/49

H 0 1 B 3/12

3 2 6

H 0 1 B 3/12

3 2 6

C 0 4 B 35/49

Z

請求項の数8(全12頁)

(21)出願番号 特願平10-90751

(22)出願日 平成10年3月19日(1998.3.19)

(65)公開番号 特開平10-335169

(43)公開日 平成10年12月18日(1998.12.18)

審査請求日 平成11年3月17日(1999.3.17)

(31)優先権主張番号 特願平9-96733

(32)優先日 平成9年3月31日(1997.3.31)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(73)特許権者 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 小島 隆

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ

ィーディーケイ株式会社内

(72)発明者 佐藤 陽

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ

ィーディーケイ株式会社内

(72)発明者 王子 直人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ

ィーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

審査官 朽名 一夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非還元性誘電体磁器材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 主組成を $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(TiYZr_{1-y})O_2]$ と表したとき、X、Yおよびmの値がそれぞれ、
 $0 \leq X \leq 1$ 、
 $0 \leq Y \leq 0.10$ 、
 $0.75 \leq m \leq 1.04$ 、
の範囲にある主成分と、
この主成分に対し副成分としてMn酸化物をMnOに換算して0.2~5 mol%、Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1~10 mol%、および $[(BaZCa_{1-z})O]_VSiO_2$ で表され、Z、Vがそれぞれ、
 $0 \leq Z \leq 1$ 、
 $0.5 \leq V \leq 4.0$ 、
の範囲の成分を0.5~15 mol%含有する非還元性誘

電体磁器材料。

【請求項2】 さらに、ScおよびYを含む希土類元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu)あるいはNb、Mo、TaおよびWの1種または2種以上を0.02~1.5 mol%含有する請求項1の非還元性誘電体磁器材料。

【請求項3】 焼成温度が1300℃以下である請求項1または2の非還元性誘電体磁器材料。

【請求項4】 結晶平均粒径が3μm以下である請求項1~3のいずれかの非還元性誘電体磁器材料。

【請求項5】 誘電体として請求項1~4のいずれかの非還元性誘電体磁器材料を有する積層磁器コンデンサ。

【請求項6】 1MHzで、25℃における静電容量C25および125℃における静電容量C125から、

$$\tau C \text{ (ppm/}^\circ\text{C)} = \{ (C_{125} - C_{25}) / C_{25} \} \times \{ 1 / (125 - 25) \} \times 10^6$$

で求められる静電容量の温度係数 τC と、

1 MHz、25 $^\circ\text{C}$ の容量温度係数を基準とし、100 Hz、125 $^\circ\text{C}$ の容量値の変化率から求められる静電容量の変化率 $\Delta C / C$ (ppm/ $^\circ\text{C}$)との差が ± 30 以内である請求項5の積層磁器コンデンサ。

【請求項7】 200 $^\circ\text{C}$ 、70V/ μm の直流電界下にて、絶縁抵抗(1R)が $2 \times 10^5 \Omega$ 以下になるまでの加速寿命時間が100時間以上である請求項5または6の積層磁器コンデンサ。

【請求項8】 少なくともニッケルを含有する内部導体を有する請求項5～7のいずれかの積層磁器コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層磁器コンデンサに関し、詳しくは卑金属を内部電極とする積層磁器コンデンサに用いられる温度補償用誘電体磁器材料に関する。

【0002】

【従来の技術】積層磁器コンデンサは小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともない、積層型セラミックチップコンデンサに対する更なる小型、大容量、低価格、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】積層磁器コンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、同時焼成して製造される。

【0004】ところで、従来の積層磁器コンデンサ等に用いられる誘電体磁器材料は、還元性の雰囲気下で焼成すると還元され、半導体化するという性質を有していた。このため内部電極の材料として、誘電体磁器材料の焼結する温度で溶融せず、かつ誘電体磁器材料を半導体化しない高い酸素分圧の下で焼成しても酸化されない、Pd等の貴金属が用いられてきた。しかし、Pd等の貴金属は高価なため、積層磁器コンデンサの低価格化、大容量化を図る上での大きな妨げとなっていた。

【0005】内部電極材として、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属の使用が検討されつつある。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまう。従って、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、上述のように誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が提案されている。

【0006】ところが、非還元性の誘電体材料を用いた積層磁器コンデンサは、誘電体層の厚みを薄くした際に

(5 μm 以下)、絶縁抵抗(1R)の寿命が短くなり、信頼性が低下するという問題がある。

【0007】非還元性の誘電体磁器材料として、特開昭63-126117号公報、特開昭63-289709号公報、特開平5-217426号公報等には、(CaSr)(TiZr)O₃系誘電体磁器組成物にシリカ、リチウムガラス、ケイ酸リチウム+アルカリ土類フッ化物、ホウ素-リチウムガラス等を添加し、Ni、Cu等の卑金属との同時焼成を可能としたものが開示されている。

【0008】しかしながら、前記材料を用いた誘電体磁器コンデンサは、

① Li系ガラス、CaF+Li₂SiO₃系ガラスの添加のものは、比誘電率、誘電正接(tan δ)に周波数依存性が見られ、特に100 $^\circ\text{C}$ 以上の高温、数百Hzの低周波で誘電率、誘電正接(tan δ)の増加が顕著になる。また、Liガラスを添加したものは、1R加速寿命が短く、誘電体層を薄層化したときの信頼性に欠ける。

② SiO₂添加のものは、絶縁抵抗の加速寿命時間が短く、誘電体層の厚みを薄くしたときの信頼性に欠ける。等の問題があった。

【0009】また、静電容量の温度変化が少なく、つまり容量温度係数が小さく、かつ-150 \sim +150 ppm/ $^\circ\text{C}$ の範囲で任意にコントロール可能な温度補償用誘電体磁器組成物の要求が高まり、このような制御可能な低温度係数のコンデンサを提供しうる磁器材料が必要となっている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Ni等の卑金属を内部電極とする積層磁器コンデンサーに用いた場合、1300 $^\circ\text{C}$ 以下で焼結し、静電容量の温度係数が小さく、かつ-150 \sim +150 ppm/ $^\circ\text{C}$ の範囲で任意に制御可能で、25 $^\circ\text{C}$ での比抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ 以上で、比誘電率、誘電正接(tan δ)の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、高信頼性の非還元性誘電体磁器材料を実現することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)のいずれかの構成により達成される。

(1) 主組成を $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y})O_2]$ と表したとき、X、Yおよびmの値がそれぞれ、

$$0 \leq X \leq 1、$$

$$0 \leq Y \leq 0.10、$$

$$0.75 \leq m \leq 1.04、$$

の範囲にある主成分と、この主成分に対し副成分としてMn酸化物をMnOに換算して0.2 \sim 5 mol%、Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1 \sim 10 mol%、および $[(Ba_zCa_{1-z})O]_vSiO_2$ で表され、Z、Vが

それぞれ、

$$0 \leq Z \leq 1、$$

$$0.5 \leq V \leq 4.0、$$

の範囲の成分を0.5～15 mol%含有する非還元性誘電体磁器材料。

(2) さらに、ScおよびYを含む希土類元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLu)あるいはNb, Mo, TaおよびWの酸化物の1種または2種以上を0.02～1.5 mol%含有する上記(1)の非還元性誘電体磁器材料。

(3) 焼成温度が1300℃以下である上記(1)または(2)の非還元性誘電体磁器材料。

(4) 結晶平均粒径が3μm以下である上記(1)～(3)のいずれかの非還元性誘電体磁器材料。

(5) 誘電体として上記(1)～(4)のいずれかの非還元性誘電体磁器材料を有する積層磁器コンデンサ。

(6) 1 MHzで、25℃における静電容量C25および125℃における静電容量C125から、

$$\tau C \text{ (ppm/℃)} = \{ (C125 - C25) / C25 \} \times \{ 1 / (125 - 25) \} \times 10^6$$

で求められる静電容量の温度係数 τC と、1 MHz、25℃の容量温度係数を基準とし、100 Hz、125℃の容量値の変化率から求められる静電容量の変化率 $\Delta C / C$ (ppm/℃)との差が±30以内である上記(5)の積層磁器コンデンサ。

(7) 200℃、70V/μmの直流電界下にて、絶縁抵抗(1R)が $2 \times 10^5 \Omega$ 以下になるまでの加速寿命時間が100時間以上である上記(5)または(6)の積層磁器コンデンサ。

(8) 少なくともニッケルを含有する内部導体を有する上記(5)～(7)のいずれかの積層磁器コンデンサ。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明の誘電体磁器材料は、主組成を $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(TiYZr_{1-Y})O_2]$ と表したとき、X、Yおよびmの値がそれぞれ、

$$0 \leq X \leq 1、$$

$$0 \leq Y \leq 0.10、$$

$$0.75 \leq m \leq 1.04、$$

の範囲にある主成分と、この主成分に対し、Mn酸化物をMnOに換算して0.2～5 mol%、Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1～10 mol%、および $[(Ba_zCa_{1-z})O]_VSiO_2$ で表され、Z、Vがそれぞれ、

$$0 \leq Z \leq 1、$$

$$0.5 \leq V \leq 4.0、$$

の範囲の副成分を0.5～15 mol%含有する。

【0013】主組成のXの値は、

$$0 \leq X \leq 1$$

の範囲である。すなわち、主組成のCaおよびSrは、どちらか一方のみでもよく、その混合比の好適値はYとの関係で決められるが、任意である。

【0014】主組成のYの値は、

$$0 \leq Y \leq 0.10$$

の範囲であり、好ましくは、

$$0 \leq Y \leq 0.07$$

の範囲である。主組成のYの値が0.10以上になると、容量、tanδの周波数依存性が大きくなる。

【0015】主組成のmの値は、

$$0.75 \leq m \leq 1.04$$

の範囲である。mの値が0.75未満だと容量、tanδの周波数依存性が大きくなる。mの値が1.04超だと、1300℃以下の焼成温度では焼成し難くなる。

【0016】副成分のMn酸化物は耐還元性付与と、焼結助剤として添加される。その添加量はMnO換算で、0.2～5 mol%、好ましくは0.2～3 mol%の範囲である。添加量が少なすぎると、焼結性が低下し、多すぎると誘電率、静電容量の温度係数、誘電正接(tanδ)の周波数依存性が大きくなっていく。

【0017】副成分のAl酸化物は耐還元性付与と、焼結助剤として添加される。その添加量はAl₂O₃に換算して0.1～10 mol%、好ましくは0.1～5 mol%、さらには0.2～0.5 mol%の範囲が好ましい。添加量が少なすぎると、比抵抗、焼結性が低下し、多すぎると比誘電率が低下していく。

【0018】副組成のケイ酸バリウム／カルシウム

$[(Ba_zCa_{1-z})O]_VSiO_2$ は、焼結助剤として添加される。Z、Vの値はそれぞれ、

$$0 \leq Z \leq 1、$$

$$0.5 \leq V \leq 4.0、$$

好ましくは、

$$0.5 \leq Z \leq 1、$$

$$0.55 \leq V \leq 3.0、$$

の範囲である。

【0019】Vの値が0.5未満だと誘電体層を5μm以下としたときに1R加速寿命が短くなっていく。Vの値が4.0を超えると焼結性が低下する。 $[(Ba_zCa_{1-z})O]_VSiO_2$ の添加量は、0.5～15 mol%、好ましくは0.1～5 mol%の範囲である。 $[(Ba_zCa_{1-z})O]_VSiO_2$ の添加量が0.5 mol%未満だと焼結性が低下し、15 mol%を超えると焼結性を阻害する。

【0020】上記主成分および副成分に加え、好ましくは、ScおよびYを含む希土類元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLu)あるいはNb, Mo, TaおよびWの酸化物の1種または2種以上を添加することが好ましい。これらの酸化物を添加することにより、静電容量の温度係数、誘電正接の周波数依存性を抑制す

る。これらの酸化物の添加量は、前記主成分に対し0.02~1.5 mol%、好ましくは0.10~1.0 mol%の範囲である。添加量が多いと焼結温度が高くなり、添加量が少ないと静電容量の温度係数、誘電正接の周波数依存性の抑制効果が得難くなる。なお、前記mol%は $\text{Sc}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/2$ 、 CeO_2 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3/6$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3/2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/2$ 、 MoO_3 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/2$ 、 WO_3 に換算したときの値である。なお、上記の各酸化物は、通常上記の化学量論組成で含有されるが、それらから多少偏倚した組成であってもよい。

【0021】本発明の誘電体磁器材料と組み合わせて用いられる内部導電体としては、好ましくはニッケル、またはニッケル合金が挙げられ、ニッケル合金としては、NiとMn、Cr、Co、Alの1種以上との合金が好ましく、これらの合金中のNiの含有率は95wt%以上が好ましい。

【0022】本発明の非還元性誘電体磁器材料を、キャパシタ等の容量性デバイスに適用する場合、比誘電率 ϵ は大きいほど好ましく、例えば1 KHz、1 Vrms、25℃の条件で、好ましくは28以上、より好ましくは30以上、特に33以上が好ましい。誘電率が低いと容量性デバイスの小型化・大容量化を図る上で不利となってくる。比抵抗 ρ (Ωcm)は、好ましくは25℃で $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは 1×10^{14} 以上が好ましい。比抵抗が低すぎると、損失が大きくなる傾向にある。比抵抗 ρ (Ωcm)は、例えば一定の温度下で、DC電圧を一定時間印加した後の抵抗値から求めることができる。

【0023】静電容量の温度係数 τC は、例えば1 MHzで、25℃における静電容量 C_{25} および125℃における静電容量 C_{125} から、

$$\tau C \text{ (ppm/}^\circ\text{C)} = \{ (C_{125} - C_{25}) / C_{25} \} \times \{ 1 / (125 - 25) \} \times 10^6$$

と規定することができ、静電容量の変化率 $\Delta C / C$ (ppm/℃)は、例えば1 MHz、25℃の容量温度係数を基準とし、100 Hz、125℃の容量値から変化率を求めた。この容量変化率は1 MHzの容量温度係数と近い程好ましく、その差が±30以内、特に±15以内が好ましい。静電容量の温度係数 τC と静電容量の変化率 $\Delta C / C$ の差が大きいと、容量精度が要求される回路で使用した場合、周波数により容量が大きく変動してしまい、回路の動作の変動や動作不良等を生じ、好ましくない。

【0024】絶縁抵抗 (IR) の加速寿命は長いほど好ましく、例えば200℃にて70V/ μm の直流電界下で加速試験を行ない、抵抗 (IR) が $2 \times 10^5 \Omega$ 以下になるまでの時間が好ましくは100時間以上、より好ましくは200時間以上、特に300時間以上が好まし

い。

【0025】本発明の非還元性誘電体磁器材料の結晶平均粒径は、3 μm 以下が好ましく、より好ましくは2.5 μm 以下、特に1.5 μm 以下が好ましい。またその下限値は特に規制するものではないが、通常0.1 μm 程度である。結晶平均粒径が3 μm を超えると、積層セラミックコンデンサの誘電体層を5 μm 以下の厚さとした場合、IR加速寿命時間が短くなり、信頼性が低下してくる。

【0026】次に、本発明の非還元性誘電体磁器材料を用いた積層磁器コンデンサを作製する方法について説明する。

【0027】原料としては、例えば、水熱合成法等で合成した、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 、等の主成分原料に、 MnCO_3 、 Al_2O_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 および、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Nb、Mo、Ta、Wの酸化物等副成分原料等を用いることができ、また、前記主成分原料と副成分原料等との混合物を仮焼して固相反応させる乾式合成法を用いてもよい。

【0028】上記各粉末を、最終組成が上記の本発明の組成範囲となるように秤量し、有機ビヒクルと混練して誘電体ペーストを得る。有機ビヒクルに用いられるバインダは特に限定されるものではなく、例えばエチルセルロース等各種バインダから適宜選択すればよい。また、有機溶剤も特に限定されるものではなく、印刷法やシート法など利用する積層方法に応じて適宜選択すればよく、例えば、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。内部電極としては上記の導電性金属や合金を用い、これらと上記有機ビヒクルとを混練して内部電極材料ペーストとする。また、外部電極用ペーストも同様に調整すればよい。

【0029】印刷法を用いる場合、誘電体ペーストおよび内部電極材料ペーストを、PET (ポリエチレンテレフタレート) 等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップを得る。

【0030】シート法を用いる場合、誘電体ペーストを用いてグリーンシートを形成し、このグリーンシート上に内部電極材料ペーストを印刷して積層し、所定形状に切断してグリーンチップを得る。

【0031】得られたグリーンチップは、脱バインダーされる。グリーンチップの脱バインダー処理は、好ましくは空気中にて200~400℃前後で、約0.5~24時間程度保持する。

【0032】内部電極の酸化を防止するため、還元雰囲気 (酸素分圧が $10^{-8} \sim 10^{-12}$ atm) 中で所定時間、好ましくは1300℃以下、特に1300~1200℃

の範囲で焼成した後、誘電体の再酸化処理を行うため、酸素分圧が $10^{-5} \sim 10^{-8}$ atmの雰囲気中で、好ましくは 1100°C 以下、特に $1100 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲で熱処理し、チップ焼結体を得る。

【0033】このようにして得られたチップ焼結体に、バレル研磨やサンドブラスト等により端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷ないし転写して焼き付けを行い、外部電極を形成する。焼き付け条件は、例えば窒素ガス中で、 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 前後で、 $0.1 \sim 1$ 時間程度保持して焼き付けることが好ましい。また、必要に応じて、外部電極表面にメッキなどによる被覆層を形成することが好ましい。

【0034】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1>原料として、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MnCO_3 、 Al_2O_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 SiO_2 およびSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Nb、Mo、Ta、Wの酸化物の各粉末を用意した。

【0035】これらを最終組成が表1、表2となるように秤量して、湿式混合した後、脱水、乾燥して各試料を得た。また比較例として、リチウムガラスを添加したサンプルNo. 39のガラス組成は下記表5に示したものと同様である。これら誘電体原料100wt%に、アクリル樹脂5.4wt%、塩化メチレン4.5wt%、酢酸エチル1.6wt%、ミネラルスピリット6wt%およびアセトン4wt%をボールミルで混合して誘電体ペーストを得た。また、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ のニッケル粉末100wt%に、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8wt%をブチルカルビトール9.2wt%に溶解したもの）3.5wt%およびブ

チルカルビトール7wt%とを混練し、内部電極用ペーストを得た。また、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の銅粉末100wt%に、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8wt%をブチルカルビトール9.2wt%に溶解したもの）3.5wt%およびブチルカルビトール7wt%とを混練し、外部電極用ペーストを得た。

【0036】まず、誘電体ペーストを用いてPETフィルム上に厚さ $7 \mu\text{m}$ のグリーンシートを形成し、この上に内部電極用ペーストを印刷した後、PETフィルム上からシートを剥離した。このようにして作製したシートを複数枚積層し、加圧接着してグリーン積層体を得た。次いで、このグリーン積層体を所定の大きさに切断してグリーンチップとし、脱バインダー処理、焼成、アニールを以下の条件で行い、チップ焼結体を得た。

【0037】脱バインダー処理： 280°C 、8時間保持（空气中）

焼成： $1200 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、2時間保持、雰囲気ガス＝加湿した N_2 と H_2 の混合ガス、酸素分圧 10^{-11} atm
アニール： 1100°C 、3時間保持、雰囲気ガス＝加湿した N_2 ガス、酸素分圧 10^{-5} atm

【0038】得られたチップ焼結体の端面を、サンドブラストにて研磨した後、上記外部電極ペーストをチップ端面に転写し、 N_2 雰囲気中で 800°C にて30分間焼成して外部電極を形成し、積層型セラミックコンデンサを得た。

【0039】このようにして得られた各サンプルのサイズは、 $3.2 \times 1.6 \times 0.6 \text{ mm}$ で、誘電体層の厚さは $5 \mu\text{m}$ 、誘電体層数4、内部電極の厚さ $2 \mu\text{m}$ であった。

【0040】

【表1】

表 1

試料 番号	主成分 の mol 比率					副成分 1 主成分 100mol に対する mol%		ガラス成分 [(Ba ₂ Ga _{1-z})O] _v SiO ₃ mol 比率			添加量 mol%	副成分 2 主成分 100mol に対する mol%	
	X	1-X	Y	1-Y	m	NbO	Al ₂ O ₃	Z	1-Z	V		添加物	添加量
1	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
2	1.0	0	0	1.0	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
3	0.9	0.1	0.07	0.93	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
4	0.7	0.3	0.07	0.93	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
5	0.4	0.6	0	1.0	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
6	0.3	0.7	0.1	0.9	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
7	0.3	0.7	0.06	0.94	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
8	0.2	0.8	0	1.0	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
9*	0.2	0.8	0.11*	0.89	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
10	0	1.0	0.05	0.95	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
11	0.7	0.3	0.03	0.97	1.02	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
12	0.7	0.3	0.03	0.97	0.96	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
13*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.05*	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
14	0.7	0.3	0.03	0.97	0.75	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
15*	0.7	0.3	0.03	0.97	0.70*	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
16	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	0.2	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
17	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.1	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
18	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	3.0	0.1	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
19*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	10*	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
20*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	15*	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
21	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	5.0	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
22*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	0*	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
23*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0*	0.6	0.4	1.0	2.8	-	-
24	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	1.0	0	1.0	2.8	-	-
25	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0	1.0	1.0	2.8	-	-
26	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.8	0.2	0.5	2.8	-	-
27*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.8	0.2	0.3*	2.8	-	-
28	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.8	0.2	2.0	2.8	-	-
29*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.8	0.2	4.5*	2.8	-	-
30	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	0.5	-	-
31	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	15	-	-
32*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	-	-	-	0*	-	-
33*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	22*	-	-
34*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0*	-	-	-	0*	-	-
35	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	CeO ₂	0.2
36*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	CeO ₂	2.0*
37	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	WO ₃	0.2
38*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	WO ₃	2.0*
39*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	-	-	-	0*	Li ガラス	6.0
40*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	-	-	-	0*	SiO ₂	2.8
41	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	ScO _{3/2}	0.2
42*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	ScO _{3/2}	2.0*
43	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	YO _{3/2}	0.2
44*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	YO _{3/2}	2.0*
45	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	LaO _{3/2}	0.2
46*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2	0.6	0.4	1.0	2.8	LaO _{3/2}	2.0*

【0041】

【表2】

表 2 (表1の続き)

試料 番号	主成分 [(Ca _x Sr _{1-x}) _{0.9} (Ti _{1-y} Zr _{1-y}) _{0.1}] _{0.9} O ₂ の mol 比率					副成分1 主成分 100mol に対する mol%			ガラス成分 [(Ba _z Ga _{1-z}) _{0.9} SiO ₃] の mol 比率			添加量 mol%	副成分2 主成分100mol に対するmol% 添加物 添加量	
	X	1-X	Y	1-Y	m	MnO	Al ₂ O ₃		Z	1-Z	V			
47	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	PrO _{11/6}	0.2
48*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	PrO _{11/6}	2.0*
49	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	NdO _{3/2}	0.2
50*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	NdO _{3/2}	2.0*
51	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	SmO _{3/2}	0.2
52*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	SmO _{3/2}	2.0*
53	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	EuO _{3/2}	0.2
54*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	EuO _{3/2}	2.0*
55	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	GdO _{3/2}	0.2
56*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	GdO _{3/2}	2.0*
57	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	TbO _{3/2}	0.2
58*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	TbO _{3/2}	2.0*
59	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	DyO _{3/2}	0.2
60*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	DyO _{3/2}	2.0*
61	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	HoO _{3/2}	0.2
62*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	HoO _{3/2}	2.0*
63	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	ErO _{3/2}	0.2
64*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	ErO _{3/2}	2.0*
65	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	TmO _{3/2}	0.2
66*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	TmO _{3/2}	2.0*
67	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	YbO _{3/2}	0.2
68*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	YbO _{3/2}	2.0*
69	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	LuO _{3/2}	0.2
70*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	LuO _{3/2}	2.0*
71	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	NbO _{5/2}	0.2
72*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	NbO _{5/2}	3.0*
73	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	TaO _{5/2}	0.2
74*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	TaO _{5/2}	2.0*
75	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	MoO ₃	0.2
76*	0.7	0.3	0.03	0.97	1.0	1.0	0.2		0.6	0.4	1.0	2.8	MoO ₃	2.0*

* は範囲外 (好適な範囲外を含む) を表す

【0042】次に得られたコンデンサの比誘電率 ϵ 、比抵抗 ρ (Ωcm)、静電容量の温度係数 τC ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)、静電容量の変化率 $\Delta C/C$ ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)および絶縁抵抗 (IR) 加速寿命 (h) をそれぞれ測定した。

【0043】誘電率 ϵ は1 KHz、1 Vrms、25 $^\circ\text{C}$ の条件で測定した。静電容量の温度係数 τC は、1 MHzで、25 $^\circ\text{C}$ における静電容量 C_{25} および125 $^\circ\text{C}$ における静電容量 C_{125} から、次式により求めた。

【0044】 τC ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) = $\{ (C_{125} - C_{25}) / C_{25} \} \times \{ 1 / (125 - 25) \} \times 10^6$
また、比抵抗 ρ (Ωcm) は25 $^\circ\text{C}$ において、DC50Vを60秒間印加した後の抵抗値から求めた。静電容量の

変化率 $\Delta C/C$ ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) は、1 MHz、25 $^\circ\text{C}$ の容量温度係数を基準とし、100 Hz、125 $^\circ\text{C}$ の容量値から変化率を求めた。絶縁抵抗 (IR) 加速寿命は、200 $^\circ\text{C}$ にて70V/ μm の直流電界下で加速試験を行ない、抵抗 (IR) が $2 \times 10^5 \Omega$ 以下になるまでの時間を寿命時間とした。また、結晶平均粒径は、誘電体層の研磨面を化学エッチングもしくは熱エッチングした後、走査型電子顕微鏡像の画像解析処理により算出した。結果を表3、表4に示す。

【0045】

【表3】

表 3

試料 番号	焼成温度 T (°C)	誘電率 ϵ	比抵抗 ρ (Ωcm)	容量温度係数 τ C(ppm/°C)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)
1	1300	36	3.1×10^{14}	+5	+7	>450	1.0
2	1300	33	4.0×10^{14}	+3	+9	270	0.5
3	1300	44	3.0×10^{15}	-83	-70	>450	0.8
4	1300	44	5.0×10^{15}	-66	-50	289	1.0
5	1260	37	9.0×10^{14}	+104	+119	306	1.4
6	1220	45	1.4×10^{14}	-128	-120	315	1.0
7	1220	44	2.3×10^{14}	-7	+3	309	1.0
8	1260	36	2.0×10^{15}	+137	+145	273	1.9
9*	1260	43	1.0×10^{15}	-119	-85*	284	1.8
10	1300	40	3.8×10^{15}	+20	+39	260	2.3
11	1300	38	3.6×10^{15}	+9	+10	263	1.0
12	1300	36	1.3×10^{14}	+11	+18	377	1.0
13*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
14	1300	38	4.0×10^{14}	+95	+123	244	1.6
15*	1300	35	6.0×10^{14}	+105	+148*	346	1.3
16	1300	34	3.0×10^{15}	+2	+20	390	1.0
17	1300	36	2.5×10^{14}	+3	+5	288	1.3
18	1300	37	2.3×10^{14}	+20	+39	379	1.2
19*	1260	38	1.3×10^{15}	+38	+716*	118	1.5
20*	1300	27	8.3×10^{14}	+35	+45	85*	1.6
21	1260	33	8.0×10^{14}	+2	+4	242	1.0
22*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
23*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
24	1300	35	7.7×10^{14}	+2	+10	380	1.4
25	1300	34	2.2×10^{14}	+11	+15	>450	0.8
26	1300	36	1.9×10^{15}	-2	+3	168	0.9
27*	1300	35	8.3×10^{14}	+18	+30	71*	1.9
28	1300	34	1.5×10^{14}	+4	+13	263	1.3
29*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
30	1300	38	2.8×10^{15}	+10	+16	410	0.8
31	1300	29	1.2×10^{14}	+16	+23	210	1.8
32*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
33*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
34*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
35	1300	33	2.0×10^{15}	+6	+16	>450	1.1
36*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
37	1300	32	6.0×10^{14}	+10	+25	>450	0.9
38*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
39*	1200	34	3.3×10^{14}	-4	+20	68*	0.8
40*	1300	35	9.0×10^{14}	+8	+45	41*	1.3
41	1300	35	9.9×10^{14}	+3	+10	>450	0.9
42*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
43	1300	29	1.2×10^{15}	+15	+23	>450	1.2
44*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—
45	1300	34	1.7×10^{15}	+18	+22	>450	1.4
46*	1300°C以下で緻密な焼結体得られず						—

【0046】

【表4】

表 4 (表3の続き)

試料 番号	焼成温度 T (°C)	誘電率 ϵ	比抵抗 ρ (Ω cm)	容量温度係数 τ C (ppm/°C)	容量変化率 Δ C/C (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μ m)
47	1300	32	1.1×10^{15}	+3	+9	>450	0.9
48*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
49	1300	32	2.3×10^{15}	+11	+19	>450	1.0
50*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
51	1300	36	1.2×10^{15}	+1	+10	>450	1.3
52*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
53	1300	33	1.8×10^{15}	+12	+18	>450	0.9
54*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
55	1300	31	1.9×10^{15}	+14	+22	>450	0.8
56*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
57	1300	28	2.1×10^{15}	+10	+13	>450	0.8
58*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
59	1300	30	1.6×10^{15}	+5	+15	>450	1.1
60*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
61	1300	35	1.6×10^{15}	+11	+19	>450	1.2
62*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
63	1300	34	1.1×10^{16}	+2	+11	>450	0.8
64*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
65	1300	31	1.4×10^{15}	+8	+13	>450	0.7
66*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
67	1300	32	1.8×10^{15}	+16	+19	>450	0.9
68*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
69	1300	30	2.1×10^{15}	+5	+8	>450	1.0
70*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
71	1300	29	4.0×10^{14}	+8	+11	>450	0.9
72*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
73	1300	31	6.7×10^{13}	+6	+10	>450	1.3
74*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—
75	1300	34	6.1×10^{14}	+11	+17	>450	1.1
76*				1300°C以下で緻密な焼結体得られず			—

* は範囲外 (好適な範囲外を含む) を表す

【0047】表3、表4から本発明の結果が明らかである。すなわち、本発明の誘電体磁器組成物を用いたコンデンサは、比抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ cm以上であり、静電容量の温度係数の周波数依存性が小さく〔1 MHz、の容量温度係数と、1 MHz、25°Cを基準にしたときの100 Hz、125°Cの容量変化率との差が30 (ppm/°C) 以下〕、絶縁抵抗の加速寿命時間が120時間以上 (特に200時間以上) と長くなっている。

【0048】<実施例2>実施例1で作成した試料No. 1 (図中STDと表す) と、これに微量添加物として、CeおよびTaの酸化物を、CeO₂およびTaO_{5/2}換算で、それぞれ0.2 mol%添加した試料を作成し、100 Hzにおける20~160°Cの誘電正接を測定した。結果のグラフを図1に示す。図1から明らかなように、Ta、Ceの酸化物を添加したものは、試料No. 1 (STD) より、高温域での誘電正接の上昇が抑制され

ている。また、他の微量添加物、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Nb、Mo、Wの酸化物でも同様の効果が得られることが確認された。

【0049】<実施例3>実施例1で作成した試料No. 30 (図中STDと表す) と、これに微量添加物として、表5に示すLiガラスをLiO_{1/2}換算で1.0 mol%、3.0 mol%、6.0 mol%それぞれ添加した試料を作成し、1 MHzと100 Hzにおける20~160°Cの誘電正接を測定した。結果のグラフを図2、3にそれぞれ示す。図2、3から明らかなように、1 MHzの高周波ではLiイオンの影響は確認できないが、100 Hzの低周波ではLiの添加量が多い程、高温域での誘電正接の増加が顕著となっている。

【0050】

【表5】

表 5 (Liガラス)

構成成分	Li ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
mol比率	25	2	6	6	6	48	5	2

【0051】＜実施例4＞実施例1で用いた試料の中で、結晶粒径の影響を調べるため、試料No. 5, 7, 8についてそれぞれ焼成温度を変えて焼成した。すなわち、試料No. 5, 8は1260℃と1300℃で、試料No. 7はこれに加えて1220℃でそれぞれ焼成し、結

晶粒径の異なる試料を作成し、実施例1と同様にして評価した。結果を表6に示す。

【0052】

【表6】

表 6

試料 番号	焼成温度 T (°C)	結晶平均粒径 (μm)	誘電率 ϵ	比抵抗 ρ (Ωcm)	容量温度係数 τC (ppm/°C)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/°C)	加速寿命 (h)
5	1260	1.4	37	9.0×10^{14}	+104	+119	306
5	1300	4.5*	38	1.0×10^{15}	+101	+128	37*
7	1220	1.0	45	2.3×10^{14}	-7	+3	309
7	1260	2.5	44	5.0×10^{14}	-5	+4	220
7	1300	8.0*	52	6.5×10^{14}	-8	+10	18*
8	1260	1.9	36	2.0×10^{15}	+137	+145	273
8	1300	6.0*	39	9.0×10^{14}	+140	+156	43*

* は範囲外を表す

【0053】表6から明らかなように、結晶粒径が3 μm を超えたものはIR加速寿命が低下していることがわかる。

【0054】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、Ni等の卑金属を内部電極とする積層磁器コンデンサーに用いた場合、1300℃以下で焼結し、容量温度係数が小さく、かつ-150~+150 ppm/°Cの範囲で任意に制御可能で、25℃での比抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ 以上で、比誘電率、誘電正接 ($\tan \delta$) の周波数依存性が少な

く、絶縁抵抗の加速寿命時間の長い非還元性磁器材料を実現できる。

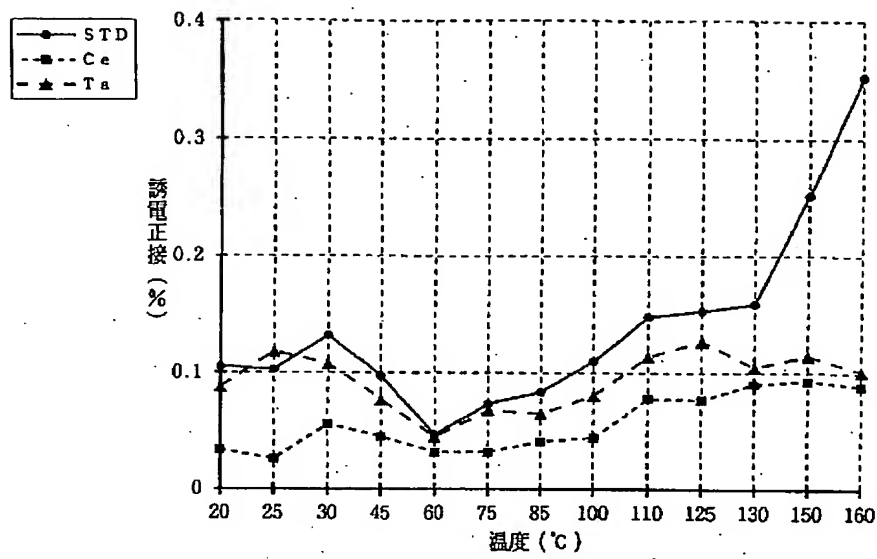
【図面の簡単な説明】

【図1】微量添加物と100Hzにおける誘電正接の温度変化の関係を示したグラフである。

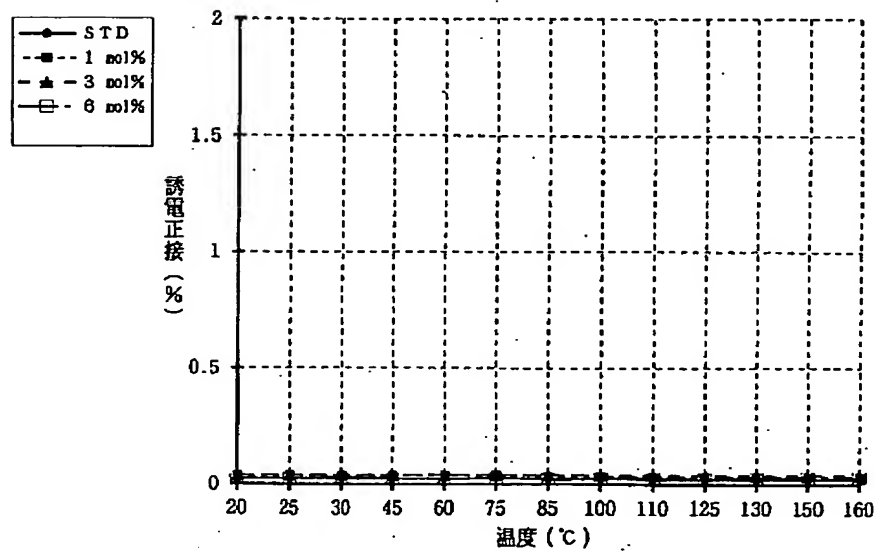
【図2】1 MHzにおけるLi添加の影響を表したグラフである。

【図3】100 HzにおけるLi添加の影響を表したグラフである。

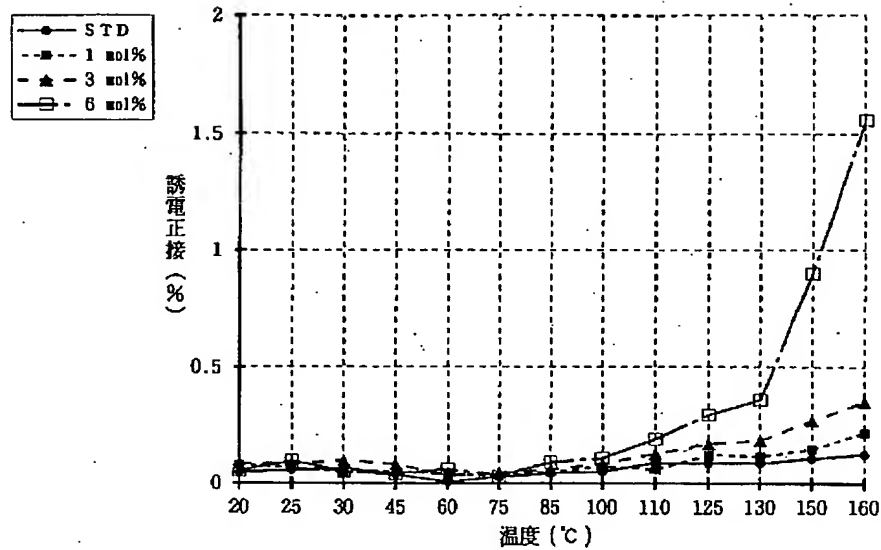
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 野村 武史
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
ィーディーケイ株式会社内

(56) 参考文献 特開 平3-133115 (JP, A)
特開 平2-248014 (JP, A)
特開 平3-285872 (JP, A)
特開 昭62-250626 (JP, A)
特開 昭63-215018 (JP, A)
特開 昭63-296325 (JP, A)
特開 昭64-19605 (JP, A)
特開 昭64-63204 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

H01G 4/12